

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP5140386
Publication date: 1993-06-08
Inventor: NISHIMURA TORU; KARASAWA HIROO; IWAMOTO MASAACKI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- **International:** **B65D1/00; B65D1/02; B65D65/40; C08L23/26; C08L29/04; C08L77/00; B65D1/00; B65D1/02; B65D65/40; C08L23/00; C08L29/00; C08L77/00; (IPC1-7): B65D1/09; B65D65/40; C08L23/26; C08L29/04; C08L77/00**
- **European:** B65D1/02B
Application number: JP19910307870 19911122
Priority number(s): JP19910307870 19911122

Report a data error here

Abstract of JP5140386

PURPOSE:To obtain the subject composition, composed of a specific partially saponified substance and a specified terminal-modified polyamide resin in a specific proportion, excellent in melt stability, drawability, gas barrier properties, hot water, oil and impact resistances and useful as films, etc. **CONSTITUTION:**The objective composition is composed of (A) 1-99wt.% partially saponified ethylene-vinyl acetate copolymer and (B) 99-1wt.% terminal-modified polyamide resin having terminal amino groups modified with a carboxylic acid or a carboxylic acid ester, $\leq 3.0 \times 10^{-5}$ equiv./g content of the residual terminal amino groups and 2.0-7.0 relative viscosity [etar] of the polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140386

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D M	7107-4 J		
B 6 5 D 1/09				
65/40	E	9028-3 E		
C 0 8 L 29/04		7445-3 E	B 6 5 D 1/ 00	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-307870	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成3年(1991)11月22日	(72)発明者	西村 透 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	唐澤 啓夫 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	岩元 正聡 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 エチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物
1～99重量%と、末端アミノ基の含有量が 3.0×10^{-5} 当量/g以下であり、かつポリマーの相対粘度 $[\eta_r]$ が2.0～7.0である末端変性ポリアミド樹脂99～1重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 本発明の樹脂組成物は、熔融安定性が良好であり、フィルム、シート、チューブなど実用製品の連続製造が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物1～99重量%と(b)末端アミノ基の含有量が 3.0×10^{-5} 当量/g以下であり、かつポリマーの相対粘度 $[\eta_r]$ が2.0～7.0である末端変性ポリアミド樹脂99～1重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (a) エチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物1～99重量%と(b)カルボン酸、またはカルボン酸エステルによって末端アミノ基が変性されており残存末端アミノ基の含有量が 3.0×10^{-5} 当量/g以下であり、かつポリマーの相対粘度 $[\eta_r]$ が2.0～7.0である末端変性ポリアミド樹脂99～1重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物と、末端変性ポリアミド樹脂からなる延伸性、ガスバリア性、耐熱水性、耐油性および耐衝撃性などが優れ、とくに包装材料を連続成形するのに適した樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物(以下EVOHと略す)は酸素透過性が極めて小さく耐油性に優れ、しかも通常の熔融成形加工法により透明な成形品が容易に得られるので、とくにフィルム、シート、チューブ、プラスチック容器などの包装材料として有用である。しかし、その反面EVOHは親水性であるために水分の透過率が大きく耐熱水性に欠けること、硬直で脆く衝撃強度が小さいことおよび延伸性が極めて悪いことなどの欠点があるために用途拡大が限られている。

【0003】従来、このようなEVOHの欠点を改良する手段の一つとして、EVOHにポリアミドを混合する方法が提案されており(特公昭44-24277号公報、特公昭48-22833号公報、特開昭50-121347号公報)、この方法によればEVOHの特徴であるガスバリア性および良好な透明性、耐油性を保持したまま衝撃強度が改善されることが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】EVOHおよびポリアミドよりなる組成物は包装材料として極めて多くの好ましい特性を発揮し、商品価値の高い成形品が得られるが、実際には重大な欠点が存在する。それはEVOHとポリアミドを熔融状態で混合すると両者が化学反応を起こし、その結果混合組成物の粘度が増加して激しい着色とともにゲル化に至ることである。

【0005】すなわち、この不利益な現象のためにEVOHおよびポリアミドよりなる組成物は連続成形が難しくフィルム、シート、チューブなど実用製品の連続的な

製造プロセスを適用できない。

【0006】かかる対策として、特開昭62-13449号公報、特開昭62-106944号公報には、ポリアミドとして末端カルボキシル基が少なく末端アミノ基の多い、いわゆるアミノ末端リッチのポリアミドを用いることにより連続成形性を改善する方法が示されているが、これらの方法でもゲル化を完全に防止することは困難であり、さらに長期にわたる連続成形ができることが望まれている。

【0007】そこで本発明者らはポリアミドが有するEVOH改良効果を保持し、しかもEVOHとポリアミド混合物が示すような熔融時の粘度増加を呈しない樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果、EVOHに配合するポリアミドとしてアミノ末端基を変性したポリアミドを用いることによって、上記目的が達成できることを見だし本発明に到達した。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は

(a) エチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物1～99重量%と

(b) 末端アミノ基の含有量が 3.0×10^{-5} 当量/g以下であり、かつポリマーの相対粘度 $[\eta_r]$ が2.0～7.0である末端変性ポリアミド樹脂99～1重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】本発明で用いるEVOHとはエチレン含有量10～60モル%、ケン化度90%以上、好ましくはエチレン含有量20～50モル%、ケン化度95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物である。エチレン含有量が10モル%未満のEVOHは熔融押出し性が劣り、ポリアミドとの組成物を熔融する際に着色しやすく、しかも熱分解しやすいので好ましくない。一方、エチレン含有量が60モル%を超えるEVOHは、組成物の熔融押出し性は良好であるがガスバリア性が劣る。またケン化度が90%未満のEVOHは成形品の寸法安定性に欠け、熱収縮しやすくなるとともにガスバリア性も極度に低下するため好ましくない。

【0010】EVOHの重合度については特に制限はないが、本発明では荷重2160g、210℃で測定したMFRが1～20g/10分のEVOHが好ましく使用される。MFRが1g/10分未満のEVOHを使用すると組成物の成形性が悪くなり、成形温度を高温側にする必要があるので熱分解や着色の原因となり、一方、MFRが20g/10分を超える場合には組成物成形品の機械強度が不満足となる。

【0011】本発明のポリアミドは、通常の方法により重合されたポリアミドを末端封鎖剤と反応させることにより得られる。ポリアミドと末端封鎖剤を反応させ末端変性ポリアミドを製造する方法としてはとくに限定されないが、ポリアミド樹脂の重合末期に末端変性剤を添加

する方法や、ポリアミド樹脂と末端封鎖剤を押出機で溶融混練する方法などが用いられる。末端変性剤の添加量は、ポリアミド100重量部に対し、0.01~5重量部、好ましくは0.02~3重量部、さらに好ましくは0.05~2重量部である。

【0012】本発明で用いるポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612などの通常ポリアミド、ナイロン6/66、ナイロン6/12、ナイロン6/11、ナイロン6/6I、ナイロン66/6I、ナイロン6/6T、ナイロン66/6Tなどの共重合ポリアミド、あるいはこれらの3元共重合ポリアミドなどがあげられる。ここでIはイソフタル酸、Tはテレフタル酸を示す。コスト面で好ましいのはナイロン6、増粘防止効果面で好ましいのはナイロン6/12である。

【0013】末端封鎖剤としてのカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、オクタン酸、ペラルゴン酸、デカン酸、ドデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、安息香酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸などモノカルボン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、テレフタル酸などの α 、 ω -ジカルボン酸、マレイン酸、コハク酸、メチルコハク酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸などの α 、 β -ジカルボン酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸などがあげられる。好ましくは、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、テレフタル酸、マレイン酸、コハク酸、メチルコハク酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸などのジカルボン酸、さらに好ましくは、マレイン酸、コハク酸、メチルコハク酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸などの α 、 β -ジカルボン酸があげられる。

【0014】同じくカルボン酸エステルとしても特に制限はなく、上記のカルボン酸と各種アルコール、フェノールとのエステルが用いられる。例えば、ステアリン酸ブチル、安息香酸エチル、コハク酸ジエチル、フタル酸ジエチルなどがあげられる。

【0015】本発明の末端変性ポリアミド樹脂において、末端変性ポリアミド樹脂のアミノ末端基濃度は 3.0×10^{-5} 当量/g以下、好ましくは 2.0×10^{-5} 当量/g以下、さらに好ましくは 1.0×10^{-5} 当量/g以下であることが必要である。アミノ末端基濃度が 3.0×10^{-5} 当量/gを超えると、EVOHと混合し組成物とした後、押出成形する際にゲル化物を生成し、フィルム、シートなどの連続成形が困難になる。

【0016】本発明のポリアミド樹脂の相対粘度 $[\eta]$ は、JIS K6810に従って98%硫酸中、濃度1%、温度25℃で測定した値で2.0~7.0、好ましくは2.0~5.0である。相対粘度が低すぎると組成物の機械強度が悪くなり、逆に高すぎると成形性が悪くなるため好ましくない。

【0017】エチレン-酢酸ビニル共重合体(a)と上記末端変性ポリアミド樹脂(b)との混合比は1~99/99~1重量%、好ましくは5~95/95~5重量%である。ポリアミドが1重量%未満では延伸性が充分ではなく、一方EVOHが1重量%未満ではガスバリア性向上効果が現われず好ましくない。

【0018】本発明の組成物は溶融成形によりペレット、食品包装用のフィルム、シート、容器などの各種成形品に成形される。また、本発明の組成物はポリエチレン、ポリプロピレンなどとの多層フィルムの1成分としても使用可能である。溶融成形法としては押出し成形、ブロー成形、射出成形など公知の成形手段が好ましく用いられる。

【0019】本発明の樹脂組成物には、その特性を損なわない範囲において各種の安定剤、例えばヒンダードフェノール系、芳香族アミン系、ハロゲン化銅系などの耐熱剤、ベンゾフェノン系、トリアゾール系、イミダゾール系、オキサゾール系、ヒンダードアミン系などの耐候剤、および無機充填剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤、ブロッキング防止剤あるいは各種熱可塑性樹脂など、公知の添加剤を配合してもかまわない。

【0020】実施例

以下実施例をもって本発明をさらに詳しく説明する。本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお実施例および比較例に記した特性値は次に述べる方法で測定評価した。

【0021】(1) 酸素透過特性

フィルムを20℃、100%RHの条件下で測定した。単位は1シート当り： $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ および厚さ0.1mmあたり： $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}/0.1\text{mm}$ である。

【0022】(2) 増粘ゲル化特性

組成物を押出機より溶融押出しして連続的に $200\mu\text{m}$ 未延伸フィルムを製造し、製膜開始後フィルムにゲル化物が無数に現れ製膜不可能となるまでの時間を測定した。

【0023】(3) 末端基濃度測定

アミド末端基濃度は、ポリアミドをフェノールに溶解し0.02N塩酸で滴定し求めた。

【0024】末端変性ポリアミド樹脂の製造

表1に示すようにナイロン6あるいはナイロン6/12(共重合比90/10)に末端変性剤をドライブレンドし、ペントロを有する40mm ϕ 単軸押出機にて、混練温度260℃で混練ストランド化後、チップ化した。得

られた末端変性ポリアミド樹脂A～GおよびJの相対粘度、末端アミノ基濃度を表1に示す。

【0025】

【表1】

例	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
ポリアミド種	N6	N6	N6	N6	N6/12	N6/12	N6/12	N6	N6/12	N6
変性剤種	フタル酸	コハク酸	モンタン酸	ステアリン酸	コハク酸	クエン酸	フタル酸ジエチル	—	—	ステアリン酸
変性剤量 重量部	2.5	2.0	1.0	1.5	0.5	0.2	1.0	—	—	0.1
[η]	2.2	2.6	2.5	2.6	2.9	2.8	3.2	2.8	3.4	2.4
末端アミノ基 μ 当量/g	8	9	15	18	25	28	12	55	40	38

【0026】実施例1～3

コハク酸で末端変性したナイロン6（ポリアミドC）および、エチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物（エチレン含有量32モル%、ケン化度99%、210℃、荷重2160gでのMFR3.3g/10分）を表2に示した組成比で配合した後、40mmφ単軸押出機で熔融混練しチップ化した。得られたチップを真空乾燥後、メルトインデクサーで230℃における10分および120分滞留時の熔融粘度（ μ a）（すり速度10sec-1）を測定した。結果を表2に示す。熔融滞留10分後と120分後の増粘度合は小さくゲル化物の混入も認め

られなかった。

【0027】次に、各組成物を40mmφ押出機から230℃で熔融押出し、厚さ200 μ の未延伸フィルムを連続的に製膜した。24時間以上の連続成形においても、フィルムにゲル化物の混入は見られず、変面性、透明性、ガスバリア性の優れたフィルムが得られた。

【0028】

【表2】

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
ポリアミド	B	B	B	A	C	D	E	E	F	G	H	I	J
ナイロン/EVOH	4/6	7/8	1/0	4/6	4/6	4/6	4/6	2/8	4/6	4/6	4/6	4/6	4/6
μ a 10分	9,400	11,400	18,480	9,800	11,800	10,400	11,800	13,980	11,800	9,900	15,280	18,000	12,300
120分	50,500	62,200	81,180	48,800	66,000	71,500	86,600	89,100	95,100	38,600	ゲル化	ゲル化	ゲル化
連続製膜時間 hr	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24	4	5	10
融液透過性 シート当り cc/m ² 24hr	16.0	9.5	7.1	17.0	15.3	16.9	22.0	22.5	22.5	22.8	—	—	—
0.1mm 当り cc/m ² 24hr	2.9	1.8	1.6	3.2	2.9	2.9	4.5	4.3	4.3	4.1	—	—	—

【0029】実施例4～10

ナイロンの種類および変性剤の種類を替え実施例1～3と同様に組成物化、特性評価をおこなったところ、いずれも滞留安定性、連続製膜性、透明性、ガスバリア性に優れたものであった。

【0030】比較例1, 2

末端未変性のナイロン6（ポリアミドH）およびナイロ

ン6／12（ポリアミドI）とEVOHをナイロン／EVOH＝4／6の組成比で配合し、実施例1～3と同様に組成物化し、特性評価を行った。いずれも120分の滞留でゲル化を起し、連続フィルム成形においても約5時間および7時間でそれぞれゲル化により製膜不能となった。

【0031】比較例3

末端変性ナイロン6（ポリアミドJ）とEVOHをナイ

ロン／EVOH＝4／6の組成比で配合し、実施例1～3と同様に組成物化し、特性評価を行った。120分の滞留でゲル化を起し、連続フィルム成形においても約10時間でゲル化により製膜不能となった。

【0032】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、熔融安定性が良好であり、フィルム、シート、チューブなど実用製品の連続製造が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵
C08L 77/00

識別記号
LQS

庁内整理番号
9286-4J

F I

技術表示箇所